

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 3243462 A1

⑯ Int. Cl. 3:  
**B 32 B 27/08**

B 32 B 27/32  
B 32 B 31/30

⑯ Aktenzeichen: P 32 43 462.6-16  
⑯ Anmeldetag: 24. 11. 82  
⑯ Offenlegungstag: 1. 6. 83

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

25.11.81 JP P187768-81 30.12.81 JP P214596-81

⑯ Erfinder:

Tabuse, Akira, Kumage, JP; Nakatsukasa, Michio; Kamura, Mitsuo, Tokuyama, JP

⑯ Anmelder:

Tokuyama Soda K.K., Tokuyama, Yamaguchi, JP

⑯ Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Deutsches Patentamt

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

## ⑯ Gedeckter Verbundfilm

Die Erfindung betrifft einen gedeckten Verbundfilm. Dieser besteht aus einer ersten Filmschicht (A) aus einem versiegelten Produkt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren und zweiten Filmschichten (B und B'), wobei die zweiten Filmschichten auf beide Oberflächen der ersten Filmschicht (A) schmelzlaminiert sind und aus einem Gemisch bestehen, welches ein Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure aufgeprägt ist, und Polypropylen enthält, und wobei das Gemisch i) einen Äthylengehalt (C<sub>2</sub>), von höchstens 0,6 Gew.%, ii) einen Schmelzflußindex (MFI) von nicht mehr als 25 g/10 min aufweist, und wobei iii) der Äthylengehalt (C<sub>2</sub>) und der Schmelzflußindex (MFI) die Gleichung  $\log MFI \leq 1,4 (1-C_2)$  erfüllen. (32 43 462)

DE 3243462 A1

ORIGINAL INSPECTED

BUNDESDRUCKEREI BERLIN 04.83 308 022/631

18/70

DE 3243462 A1

KRAUS & WEISERT

3243462

PATENTANWÄLTE

UND ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

WALTER KRAUS DIPLOMCHIMIKER · DR.-ING. ANNE-KÄTE WEISERT DIPLO-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE  
GARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077 797078 · TELEFAX 089-212150 KPMU  
TELEGRAMM KRAUSPATENT

3522 AW/My

TOKUYAMA SODA KABUSHIKI KAISHA

Tokuyama, Japan

---

Gedehnter Verbundfilm

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gedehnter Verbundfilm, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer ersten Filmschicht (A) aus einem verseiften Produkt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren und zweiten Filmschichten (B) und (B') besteht, wobei die zweiten Filmschichten auf beide Oberflächen der ersten Filmschicht (A) schmelzlaminiert sind und aus einem Gemisch bestehen, welches Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure aufgepropft ist, und Polypropylen enthält, und wobei das Gemisch (i) einen Äthylengehalt,  $C_2$ , von höchstens 0,6 Gew.%, (ii) einen Schmelzflußindex, MFI, von nicht mehr als 25 g/10 min aufweist, und wobei (iii) der

- 1 Äthylengehalt ( $C_2$ ) und der Schmelzflußindex (MFI) die Gleichung  $\log MFI \leq 1,4 (1 - C_2)$  erfüllen.
2. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verseifungsprodukt aus dem Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren einen Verseifungsgrad von mindestens 90% aufweist.
3. Verbundfilm nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verseifungsprodukt aus dem Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren einen Verseifungsgrad von mindestens 99% aufweist.
4. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen/Vinylacetat-Copolymere 15 bis 50 Mol-% Äthyleneinheiten enthält.
5. Verbundfilm nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen/Vinylacetat-Copolymere 20 bis 40 Mol-% Äthyleneinheiten enthält.
6. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch einen Äthylengehalt von nicht über 0,4 Gew.% enthält.
7. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch einen MFI von 1 bis 20 g/10 min besitzt.
8. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Schmelzflußindexverhältnis, MFIR, von nicht mehr als 12 aufweist.
9. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen, auf das eine ungesättigte

1 Carbonsäure aufgepropft ist, ein Polypropylen ist, auf  
das ein Maleinsäureanhydrid aufgepropft ist.

10. Verbundfilm nach Anspruch 9, dadurch gekennzeich-  
5 net, daß das Polypropylen, auf das Maleinsäureanhydrid  
aufgepropft ist, 0,01 bis 15 Gew.% Maleinsäureanhydrid  
enthält.

11. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
10 net, daß das Polypropylen in dem Gemisch mit dem Poly-  
propylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure aufge-  
propft ist, einen MFI von 0,1 bis 25 g/10 min besitzt.

12. Verbundfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
15 net, daß die zweiten Filmschichten (B) und (B') zusätz-  
lich ein weiteres Polyolefin enthalten.

13. Verbundfilm nach Anspruch 12, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Menge des anderen Polyolefins 5 bis 100 Gew.-  
20 Teile/100 Gew.Teile Gemisch beträgt.

14. Gedehnter Verbundfilm, dadurch gekennzeichnet,  
daß er eine erste Filmschicht (A) aus einem Verseifungs-  
produkt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren, zweite  
25 Filmschichten (B) und (B') aus einem Gemisch, welches  
ein Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure  
aufgepropft ist, und Polypropylen enthält, wobei die  
zweiten Schichten auf beide Oberflächen der ersten Film-  
schicht (A) durch Schmelzlaminiieren aufgebracht worden  
30 sind, und eine dritte Filmschicht (C) aus einem thermo-  
plastischen, synthetischen Harz umfaßt, wobei die dritte  
Filmschicht (C) auf die Oberfläche von einer der beiden  
Filmschichten (B) und (B') durch Schmelzlaminiieren auf-  
gebracht worden ist, und wobei das Gemisch in den zwei-  
35 ten Filmschichten (i) einen Äthylengehalt,  $C_2$ , von höch-  
stens 0,6 Gew.% und (ii) einen Schmelzflußindex, MFI, von

4D ORIGINAL

- 1 nicht mehr als 25 g/10 min besitzt, und wobei der Äthylengehalt ( $C_2$ ) und der Schmelzflußindex (MFI) die Gleichung  $\log MFI \leq 1,4 (1 - C_2)$  erfüllen.
- 5 15. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verseifungsprodukt des Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren einen Verseifungsgrad von mindestens 90% aufweist.
- 10 16. Verbundfilm nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Verseifungsprodukt des Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren einen Verseifungsgrad von mindestens 99% aufweist.
- 15 17. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen/Vinylacetat-Copolymere 15 bis 50 Mol-% Äthyleneinheiten enthält.
- 20 18. Verbundfilm nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen/Vinylacetat-Copolymere 20 bis 40 Mol-% Äthyleneinheiten enthält.
- 25 19. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch einen Äthylengehalt von nicht mehr als 0,4 Gew.% aufweist.
- 30 20. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch einen MFI von 1 bis 20 g/10 min aufweist.
21. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Schmelzflußindexverhältnis, MFIR, von nicht mehr als 12 besitzt.

1 22. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure aufgepropft ist, Polypropylen ist, auf das Maleinsäureanhydrid aufgepropft ist.

5

23. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen, auf das Maleinsäureanhydrid aufgepropft ist, 0,01 bis 15 Gew.% Maleinsäureanhydrid enthält.

10

24. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polypropylen in dem Gemisch mit dem Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure aufgepropft ist, einen MFI von 0,1 bis 25 g/10 min besitzt.

15

25. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zweiten Filmschichten (B) und (B') zusätzlich ein weiteres Polyolefin enthalten.

20 26. Verbundfilm nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an dem anderen Polyolefin 5 bis 100 Gew.Teile/100 Gew.Teile Gemisch beträgt.

25 27. Verbundfilm nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische, synthetische Harz Polypropylen ist.

30

35

1

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft einen neuen, zusammengesetzten Kunststofffilm bzw. einen Verbundfilm. Die Erfindung be-  
5 trifft insbesondere einen gedehnten Verbundfilm mit aus-  
gezeichneten Sauerstoffgas-Isoliereigenschaften. Der Ver-  
bundfilm besteht aus einem Film aus einem Verseifungspro-  
dukt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren als Basisma-  
terial und Filmen aus einem Polymeren des Polypropylen-  
10 Typs, die auf das Basismaterial laminiert sind.

Es ist bekannt, daß ein Film aus einem Verseifungsprodukt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren (das im folgenden als "EVAOH" abgekürzt wird) ausgezeichnete Isolations-  
15 bzw. Sperreigenschaften gegenüber Sauerstoffgas besitzt. Man hat in der Vergangenheit verschiedene Versuche unter-  
nommen, um Kunststofffilmen, die schlechte Sauerstoffgas-  
sperreigenschaften aufwiesen, Sauerstoffgasisolationsei-  
genschaften zu verleihen, indem man einen EVAPH-Film mit  
20 ausgezeichneten Sauerstoffgassperreigenschaften auf sie  
laminierte. Es wurde beispielsweise vorgeschlagen, einen  
Film aus EVAOH auf einen biaxial gestreckten Film aus Poly-  
propylen zu laminieren.

25

Bekannterweise wurden das Extrudier-Laminierverfahren,  
das Trockenlaminierverfahren und ein Co-Extrudier-  
Laminierverfahren unter Verwendung eines klebenden Har-  
zes im allgemeinen zur Laminierung von EVAOH-Filmen ver-  
wendet. Da jedoch hinsichtlich der Dicke der laminierten  
30 Schicht, die bei diesen Verfahren verwendet wird, eine  
Grenze besteht, besitzt die EVAOH-Schicht des entstehen-  
den, laminierten Films eine größere Dicke, als es erfor-  
derlich ist, und dies bewirkt nicht nur eine Erhöhung in  
35

1 der Dicke des entstehenden Verbundfilms, sondern weiter-  
5 hin wirtschaftliche Nachteile.

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wurde ein Verfahren  
5 vorgeschlagen, bei dem der laminierte Film zur Verrin-  
gung der Dicke der EVAOH-Schicht gedehnt wurde (vergl.  
10 beispielsweise JA-OSen 53984/1977, 54784/1977 und 57274/  
1977). Da die Kraft der Wasserstoffbindungen zwischen den  
15 Molekülen von EVAOH stark ist, bewirkt ein Dehnen des la-  
minierten Films eine Rißbildung oder eine Trübung der  
EVAOH-Schicht, und dadurch wird der Verkaufswert des ent-  
10 stehenden, laminierten Films stark verringert. In der Ver-  
gangenheit hat man daher Versuche durchgeführt, die Dehn-  
fähigkeit der EVAOH-Filme zu verbessern, indem man Weich-  
15 macher, wie Glycerin und Äthylenglykol, zugegeben hat  
oder indem man die EVAOH-Schicht lokal durch Infrarot-  
strahlen, Hochfrequenzbestrahlung, usw. während des Film-  
dehnens erhitzt hat. Die Verbesserung der Dehnfähigkeit  
20 ist gemäß diesen Verfahren jedoch nicht ausreichend, und  
manchmal tritt die nachteilige Wirkung ein, daß die Gas-  
isolationseigenschaften des EVAOH-Films verschlechtert  
werden. Es ist bekannt, daß bei der Herstellung eines  
solchen gedeckten Laminatfilms mit einer EVAOH-Film-  
25 schicht Polypropylen mit einer polaren Gruppe auf eine  
oder beide Oberflächen eines Polypropylenfilms durch  
Extrudier-Laminieren, Co-Extrudier-Laminieren, etc. la-  
miniert wird, um die EVAOH-Schicht auf die Polypropylen-  
folie festzukleben. Bei diesem Verfahren wird das Poly-  
30 propylen in geschmolzenem Zustand in Filmform von einem  
Extruder auf eine laufende Polypropylenfolie extrudiert,  
die Folie wird zwischen einer Gieß- und Haltewalze ge-  
preßt und dann in dem engen Raum zwischen dem Formende  
und der Haltewalze gedeckt, und dann wird der gedeckte  
Film mit hoher Geschwindigkeit entnommen.

1 Zu diesem Zweck sollte das modifizierte Polypropylen, das  
bei dem zuvor erwähnten Laminat verwendet wird, eine  
ausgezeichnete Aufzieh- (draw-down)-Eigenschaft aufwei-  
sen. Da jedoch modifiziertes Polypropylen, welches im  
5 allgemeinen verwendet wird, eine schlechte Aufziehei-  
genschaft aufweist, bewirkt eine Laminierung bei hohen  
Geschwindigkeiten von mehr als 30 m/min Ungleichmäßigkei-  
ten, und es ist nicht möglich, eine einheitliche, lamini-  
nierte Folie herzustellen. Wenn andererseits modifizier-  
10 tes Polypropylen mit ausreichend hohem Schmelzflußindex  
verwendet wird, kann die Laminierung mit einer für indu-  
strielle Zwecke ausreichenden Geschwindigkeit durchgeführt  
werden. Dies bewirkt jedoch den Nachteil, daß, wenn der  
entstehende, laminierte Film gedeckt wird, die EVAOH-Film-  
15 schicht trübe wird und der laminierte Film praktisch un-  
brauchbar wird.

Es besteht daher Bedarf nach einem industriellen Verfah-  
ren zur Herstellung eines gedeckten Verbundfilms, welcher  
20 gegenüber Sauerstoffgas Trenneigenschaften aufweist und  
welcher mit hohen Geschwindigkeiten laminiert werden kann  
und bei dem keine Rißbildung oder ein Trübwerden des  
EVAOH-Films beim Dehnen des laminierten Films auftritt.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu-  
grunde, einen Verbundfilm zur Verfügung zu stellen, der  
Sauerstoffgas-Isolationseigenschaften bzw. Sperreigen-  
schaften aufweist und der durch Laminierung bei hoher Ge-  
schwindigkeit und mittels üblicher Dehnverfahren herge-  
30 stellt werden kann, ohne daß Risse gebildet werden oder  
in dem Film Trübungen auftreten. Weiterhin soll ein Ver-  
fahren zur Herstellung eines solchen Verbundfilms zur  
Verfügung gestellt werden.

35 Erfindungsgemäß soll weiterhin ein gedeckter Verbundfilm  
zur Verfügung gestellt werden, der industriell herge-

- 1 stellt werden kann und der eine ausreichende und vollständige Sauerstoffgas-Isolationseigenschaft zeigt, selbst wenn die Dicke des laminierten Films verringert ist.
- 5 Die Erfindung betrifft somit einen gedehnten, zusammengesetzten Film bzw. Verbundfilm, der eine erste Filmschicht (A) aus einem verseiften Produkt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren und schmelzlaminiert an beiden Oberflächen der ersten Filmschicht (A) zweite Filmschichten (B) und (B') aufweist, wobei die Filmschichten (B) und (B') aus einem Gemisch bestehen, welches Polypropylen, auf welches eine ungesättigte Carbonsäure ppropfpolymerisiert ist, und Polypropylen enthält, wobei das Gemisch (i) einen Äthylengehalt,  $C_2$ , von höchstens 0,6 Gew.% und (ii) einen Schmelzflußindex, MFI, von nicht mehr als 25 g/10 min aufweist, und wobei (iii) der Äthylengehalt ( $C_2$ ) und der Schmelzflußindex (MFI) die Gleichung  $\log MFI \leq 1,4 (1 - C_2)$  erfüllen.
- 20 Die Erfindung betrifft weiterhin einen gedehnten Verbundfilm, der eine erste Filmschicht (A) aus einem verseiften Produkt eines Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren, zweite Filmschichten (B) und (B') aus einem Gemisch, welches Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure gepropft ist, und Polypropylen enthält, wobei die zweiten Filmschichten auf beide Oberflächen der ersten Filmschicht (A) schmelzlaminiert sind, und eine dritte Filmschicht (C) aus einem thermoplastischen Harz, welches mit der Oberfläche von einer der beiden Filmschichten (B) und (B') schmelzlaminiert ist, wobei das Gemisch in den zweiten Filmschichten (i) einen Äthylengehalt,  $C_2$ , von höchstens 0,6 Gew.% und (ii) einen Schmelzflußindex, MFI, von nicht mehr als 25 g/10 min besitzt, und wobei (iii) der Äthylengehalt ( $C_2$ ) und der Schmelzflußindex (MFI) die Gleichung  $\log MFI \leq 1,4 (1 - C_2)$  erfüllen, umfaßt.
- 25
- 30
- 35

BAD ORIGINAL

1 In der vorliegenden Anmeldung und in den Ansprüchen be-  
deuten die Ausdrücke "Polypropylen" und "Propylenpolyme-  
res" nicht nur ein Homopolymerisat aus Propylen, sondern  
ebenfalls Copolymeren von Propylen mit nicht mehr als  
5 10 Mol-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren, wie  
eines Olefins (z.B. Äthylen oder Butylen).

EVAOH, welches die erste Filmschicht (A) darstellt und  
welches das Grund- bzw. Basismaterial des Verbundfilms,  
10 der erfindungsgemäß zur Verfügung gestellt wird, ist,  
kann irgendein EVAOH beliebiger Qualität sein, solange es  
filmbildende Eigenschaften aufweist. Im allgemeinen be-  
sitzen geeignete EVAOH-Copolymeren eine grundmolare Vis-  
kositätszahl (intrinsic viscosity), bestimmt bei 30°C in  
15 15%igem wäßrigen Phenol, von im allgemeinen 0,07 bis  
0,17 l/g, bevorzugt 0,09 bis 0,15 l/g. Das EVAOH besitzt  
bevorzugt einen Äthylengehalt von im allgemeinen 15 bis  
50 Mol-%, besonders bevorzugt von 20 bis 40 Mol-%. EVAOH  
mit einem Verseifungsgrad von mindestens 90%, bevorzugt  
20 mindestens 99%, ist geeignet, da es eine ausgezeichnete  
Sauerstoffgas-Isolations- bzw. -Trenneigenschaft und gute  
Dehnfähigkeit besitzt. Im Hinblick auf die Verarbeitungs-  
fähigkeit ist es bevorzugt, daß EVAOH einen Schmelzfluß-  
index von im allgemeinen 1 bis 50 g/10 min, bevorzugt von  
25 5 bis 25 g/10 min, aufweist.

Die zweiten Filmschichten (B) und (B'), die auf die Ober-  
flächen der Filmschicht (A) aus EVAOH laminiert werden,  
enthalten ein Gemisch aus einem mit einer ungesättigten  
30 Carbonsäure gepfropften Polypropylen und Polypropylen als  
wesentlichen Bestandteil. Bei der vorliegenden Erfindung  
ist es wesentlich, daß dieses Gemisch gleichzeitig die  
folgenden drei Erfordernisse erfüllt.

(1) Es sollte einen Äthylengehalt, C<sub>2</sub>, von 0 bis  
35 0,6 Gew.%, bevorzugt bis zu 0,4 Gew.%, besonders bevor-  
zugt bis zu 0,2 Gew.%, aufweisen;

1 (2) es sollte einen Schmelzflußindex, MFI, von nicht mehr als 25 g/10 min, bevorzugt 1 bis 20 g/10 min, besonders bevorzugt 1 bis 15 g/10 min, aufweisen;

5 (3) der Äthylengehalt ( $C_2$ ) und der Schmelzfluß-  
index (MFI) sollten der Gleichung  $\log MFI \leq 1,4 (1 - C_2)$  genügen.

Werden diese Erfordernisse nicht erfüllt, treten in der  
10 EVAOH-Filmschicht, wenn die zweiten Filmschichten (B) und  
10 (B') auf die EVAOH-Filmschicht (A) laminiert werden und  
der Verbundfilm gedehnt wird, Risse auf oder die EVAOH-  
Filmschicht wird trübe. Der entstehende, gedehnte Film be-  
sitzt dann keinen Verkaufswert.

15 Wenn ein gedehnter Verbundfilm gemäß der vorliegenden Er-  
findung in industriellem Maßstab hergestellt werden soll,  
ist es von wesentlicher Bedeutung, ob die Laminierung und  
das Dehnen bei hohen Geschwindigkeiten durchgeführt wer-  
den können. Es wurde gefunden, daß es gemäß der vorliegen-  
20 den Erfindung, wenn das zuvor erwähnte Gemisch, welches  
die obengenannten Erfordernisse erfüllt, als Propylen-  
polymeres verwendet wird, das auf die EVAOH-Filmschicht  
(A) laminiert wird, die Laminierung und Dehnung mit hohen  
Geschwindigkeiten möglich werden, ohne daß während des  
25 Laminierungsvorgangs Ungleichmäßigkeiten auftreten.

Es wurde weiterhin gefunden, daß es erfindungsgemäß mög-  
lich ist, die Laminierung mit höheren Geschwindigkeiten,  
beispielsweise mit 50 m/min oder mehr, durchzuführen, wenn  
30 das obige Gemisch ein Schmelzflußindexverhältnis (MFIR)  
von nicht mehr als 12, bevorzugt nicht mehr als 10, be-  
sonders bevorzugt nicht mehr als 9, aufweist. Vom indu-  
striellen Standpunkt aus ist es daher bevorzugt, das Ge-  
mischt zu verwenden, welches das oben angegebene MFIR auf-  
35 weist zusätzlich zu den Erfordernissen (1), (2) und (3).

BAD ORIGINAL

1 Der Schmelzflußindex(MFI)-Wert, wie er in der vorliegenden Anmeldung und in den Ansprüchen verwendet wird, ist ein Wert, der gemäß dem ASTM D1238-52T-Verfahren bestimmt wird. Der Wert des Schmelzflußindexverhältnisses (MFIR) 5 ist als Quotient definiert der Menge an während 10 min bei einer Belastung von 2160 g bei 260°C geflossenen Menge an Polymerem, erhalten gemäß der MFI-Messung entsprechend ASTM D1238-52T, dividiert durch die Menge an Polymerem, die während 10 min bei 260°C unter einer Belastung von 325 g, erhalten gemäß der gleichen MFI-Messung, fließt.

10 Das Polypropylen, auf das eine ungesättigte Carbonsäure aufgepropft ist und welches in dem Gemisch verwendet wird, das die oben beschriebenen Erfordernisse hinsichtlich der Eigenschaften erfüllt, kann nach per se bekannten Verfahren hergestellt werden, bei denen eine Ppropfpolymerisation einer durch Radikale polymerisierbaren, ungesättigten Carbonsäure mit Polypropylen erfolgt. Diese 15 Verfahren umfassen beispielsweise das in der JA-AS 27421/1968 beschriebene Verfahren, bei dem die Ppropfpolymerisation in geschmolzenem Zustand durchgeführt wird, das in der JA-AS 15422/1969 beschriebene Verfahren, bei dem die Ppropfpolymerisation in Lösung durchgeführt wird, 20 das in der JA-AS 18144/1968 beschriebene Verfahren, bei dem die Ppropfpolymerisation in Aufschämmung durchgeführt wird, und das in der JA-OS 77493/1975 beschriebene Verfahren, bei dem die Ppropfpolymerisation in gasförmigem Zustand durchgeführt wird.

25 30 Geeignete, ungesättigte Carbonsäuren, die auf Polypropylen aufgepropft werden, sind solche, die eine äthyleatisch ungesättigte Bindung und 1 oder 2 Carboxylgruppen enthalten, oder ihre Derivate, wie die Anhydride, Ester, Amide, Imide oder Salze. Bevorzugt werden solche mit 3 bis 12 und bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verwendet.

1 Spezifische Beispiele sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und die Säureanhydride, -ester, -amide, -imide und Metallsalze.  
 5 Von diesen sind die ungesättigten, dibasischen Säureanhydride, besonders Maleinsäureanhydrid, bevorzugt.

Der Ausdruck "ungesättigte Carbonsäuren", wie er in der vorliegenden Anmeldung und den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet nicht nur die freien Carbonsäuren, sondern ebenfalls ihre Derivate, wie die Anhydride, Ester, Amide, Imide, Metallsalze, etc..

10 Die ungesättigte Carbonsäure kann in einer Menge von im allgemeinen 0,01 bis 15 Gew.%, bevorzugt 0,03 bis 10 Gew.%,  
 15 besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Polypropylens als Gerüstpolymeres, aufgepfropft werden. Unter Berücksichtigung der Herstellung des mit einer ungesättigten Carbonsäure gepfropften Polypropylens ist es bevorzugt, 100 Gew. Teile Polypropylen  
 20 mit im allgemeinen 0,01 bis 20 Gew. Teilen, bevorzugt 0,03 bis 5 Gew. Teilen, ungesättigte Carbonsäure zu pfropfen.

Das Stamm- bzw. Gerüst-Polypropylen ist ein Homopolymerisat aus Propylen oder ein Copolymerisat aus Propylen mit bis zu 10 Mol-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren, insbesondere mit einem anderen Olefin, wie Äthylen und Butylen. Geeignete Propylenpolymere, die als Gerüst-Polymeres verwendet werden können, besitzen eine grundmolare Viskositätszahl (intrinsic viscosity), bestimmt in Tetralin bei 135°C, von im allgemeinen 1,3 bis 3,3 dl/g, vorzugsweise 1,83 bis 2,7 dl/g, und einen Schmelzflußindex (MFI) von im allgemeinen 0,1 bis 20 g/10 min, bevorzugt 0,5 bis 5 g/10 min.

35 Das mit einer ungesättigten Carbonsäure gepfropfte Polypropylen kann erhalten werden, indem man die zuvor erwähn-

BAD ORIGINAL

1 te, ungesättigte Carbonsäure auf das zuvor erwähnte Polypropylen nach an sich bekannten Verfahren, die oben aufgeführt wurden, aufpropft. Das mit einer ungesättigten Carbonsäure gepropfte Polypropylen besitzt im allgemeinen einen Schmelzflußindex (MFI) von mehr als 25 g/5 min und kann als solches nicht für die Herstellung der zweiten Filmschichten (B) und (B') gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

10 Erfindungsgemäß wird das mit einer ungesättigten Carbonsäure gepropfte Polypropylen mit Polypropylen mit einem niedrigen MFI gemischt, um ein Gemisch herzustellen, das einen MFI von nicht mehr als 25 g/10 min besitzt. Bevorzugt besitzt das Polypropylen, das mit dem gepropften Polypropylen vermischt wird, einen niedrigen MFI-Wert, im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 25 g/10 min, bevorzugt 0,5 bis 15 g/10 min.

20 Das Vermischen der mit einer ungesättigten Carbonsäure gepropften Polypropylens mit dem Polypropylen mit niedrigem MFI wird nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, beispielsweise unter Verwendung einer Schmelz-Knetvorrichtung, wie eines Extruders oder eines Banbury-Mischers.

25 Das Mischverhältnis zwischen dem gepropften Polypropylen und dem Polypropylen mit niedrigem MFI kann nicht generalisiert werden, da es von den Arten des gepropften Polypropylens und dem Polypropylen mit niedrigem MFI abhängt und ihren MFI-Werten, usw.. Es ist jedoch wichtig, daß die Arten und das Mischverhältnis des gepropften Polypropylens und des Polypropylens mit niedrigem MFI so ausgewählt werden, daß die entstehende Mischung die folgenden drei Eigenschaften, wie sie zuvor angegeben wurden, gleichzeitig erfüllt, d.h.

1 (1) Äthylengehalt ( $C_2$ )  $\leq 0,6$  Gew.%;  
 (2) MFI  $\leq 25$  g/10 min; und  
 (3)  $\log \text{MFI} \leq 1,4 (1 - C_2)$ .

5 Wenn beispielsweise ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen mit einem MFI von 40 bis 100 g/10 min verwendet wird, ist es zweckdienlich, modifiziertes Polypropylen mit einem MFI von 0,1 bis 15 g/10 min in einer Menge von 100 bis 1000 Gew. Teilen/100 Gew. Teile gepropftes Polypropylen zu vermischen.

Hinsichtlich des Äthylengehalts ist es bevorzugt, daß sowohl Polypropylen als Gerüst-Polymerisat des mit einer ungesättigten Carbonsäure gepropften Polymeren als auch 15 Polypropylen mit niedrigem MFI, das mit dem Gerüst-Polymerisat vermischt wird, im wesentlichen keine Äthyleneinheiten enthalten. Wenn sie Äthyleneinheiten enthalten, sollten sie so ausgewählt werden, daß der gesamte Äthylengehalt dieser Polypropylene bis zu 0,6 Gew.%, bevorzugt 20 bis zu 0,4 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Gemisches, beträgt.

Das Gemisch aus dem mit einer ungesättigten Carbonsäure gepropften Polypropylen und dem Polypropylen mit niedrigem MFI sollte einen MFI von nicht mehr als 25 g/10 min 25 aufweisen und gleichzeitig sollte sein MFI die folgende Beziehung, bezogen auf den Äthylengehalt ( $C_2$ ), erfüllen:

$$\log \text{MFI} \leq 1,4 (1 - C_2)$$

30 Der Fachmann ist leicht in der Lage, ein Gemisch auszuwählen, welches diese Forderung erfüllt, indem er einfache Routineexperimente durchführt.

Der MFI-Wert des Polymerengemisches wird beispielsweise 35 durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$1 \quad \log \text{Gemisch (MFI)} = x_G \log(\text{MFI}_G) + x_L \log(\text{MFI}_L)$$

worin

$\text{MFI}_G$  = MFI des mit der ungesättigten Carbonsäure gepfropften Polypropylens (G-PP);

5  $\text{MFI}_L$  = MFI des Polypropylens mit niedrigem MFI;

$x_G$  = Gewichtsverhältnis von G-PP;

$x_L$  = Gewichtsverhältnis von Polypropylen mit niedrigem MFI.

10 Andererseits wird der Äthylengehalt des Polymerengemisches durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$\text{Gemisch (C}_2\text{)} = x_G x(\text{C}_2)_G + x_L x(\text{C}_2)_L$$

worin

15  $(\text{C}_2)_G$  =  $\text{C}_2$  von G-PP

$(\text{C}_2)_L$  =  $\text{C}_2$  von PP mit niedrigem MFI.

Die Typen und die Mischverhältnisse von G-PP und dem PP mit niedrigem MFI können so ausgewählt werden, daß der 20 MFI und  $\text{C}_2$  des entstehenden Polymerengemisches die obigen Gleichungen erfüllen.

25 Bevorzugt werden die Arten und das Mischverhältnis des mit einer ungesättigten Carbonsäure gepfropften Polypropylens und des Polypropylens mit niedrigem MFI so eingestellt, daß das oben definierte MFIR des entstehenden Gemisches im allgemeinen nicht mehr als 12, bevorzugt nicht mehr als 9, beträgt.

30 Ein Polymergemisch mit einem MFIR innerhalb des obigen Bereichs kann beispielsweise hergestellt werden, indem man Polypropylen mit niedrigem MFI (im allgemeinen 0,01 bis 10 g/10 min) in einer Sauerstoff enthaltenden Gasatmosphäre, wie Luft, schmelz-knetet, um einen oxidativen Abbau oder/und einen thermischen Abbau zu erreichen 35 (das abgebaute Polypropylen kann manchmal modifiziertes

- 1 Polypropylen genannt werden), und das modifizierte Polypropylen mit dem mit ungesättigter Carbonsäure gepfropften Polypropylen vermischt.
- 5 Zur Verbesserung der Adhäsionsfestigkeit zwischen der ersten Filmschicht (A) aus EVAOH und den zweiten Filmschichten (B) und (B') aus Polypropylengemisch können Polyolefine, ausgenommen Polypropylen, wie Äthylen-Propylen-Copolymerelastomere (EPR), niedrigdichtes Polyäthylen oder lineares Polyäthylen, je nach Bedarf zu dem Polypropylengemisch mit den zuvor beschriebenen verschiedenen Eigenschaften zugegeben werden. Die Menge an dem anderen Polyolefin, die zugegeben wird, ist nicht kritisch und kann in Abhängigkeit von seiner Art variiert
- 10 15 werden. Im allgemeinen beträgt eine geeignete Menge 5 bis 100 Gew. Teile und bevorzugt 10 bis 50 Gew. Teile/100 Gew.-Teile Polypropylengemisch.

Zwei zweite Filme (B) und (B'), die aus einer Polymermasse bestehen, welche hergestellt wird, indem man gegebenenfalls das zuvor erwähnte andere Polyolefin zu dem Polypropylengemisch zugibt, werden mit beiden Oberflächen des ersten Films (A) aus EVAOH verbunden bzw. daran laminiert. Die Bildung der entsprechenden Filme und die Schmelzlaminiierung können nach an sich bekannten Verfahren, z.B. gemäß einem Co-Extrudier-Laminierungsverfahren, einem Tandem-Laminierungsverfahren (vergl. Manual of Lamination, eine Publikation in japanischer Sprache, herausgegeben von Kako Gijutsu Kenkyukai), etc., erfolgen.

30 Insbesondere kann ein Dreischicht-Verbundfilm [(B)/(A)/(B')] hergestellt werden, indem man beispielsweise die zuvor erwähnte Polymermasse in geschmolzenem Zustand in Filmform auf beide Oberflächen des ersten Films (A) aus EVAOH extrudiert. Die erste Filmschicht (A) aus EVAOH in ungedehntem Zustand kann eine Dicke von im allgemeinen

- 1 10 bis 300 Mikron, bevorzugt 10 bis 100 Mikron, aufweisen. Die zweiten Filmschichten (B) und (B') aus der zuvor erwähnten Polymermasse, die an beide Oberflächen der ersten Filmschicht (A) aus EVAOH laminiert werden, können eine Dicke von im allgemeinen 5 bis 200 Mikron, bevorzugt 10 bis 100 Mikron, in ungedehntem Zustand besitzen.

Gemäß einer weiteren, erfindungsgemäßen Ausführungsform kann ein dritter Film (C) aus einem thermoplastischen Harz auf eine Oberfläche des Dreischicht-Verbundfilms, der, wie oben beschrieben, hergestellt wurde, auflaminiert werden. Der thermoplastische Harzfilm (C) kann aus irgendeinem filmbildenden, thermoplastischen Harz, wie Polyamiden (Nylon), Polyester, Polyolefinen, etc., hergestellt sein. Im allgemeinen werden Polyolefine, wie Polyäthylen und Polypropylen, besonders bevorzugt Polypropylen, verwendet. Diese thermoplastischen Harze besitzen bevorzugt einen MFI von im allgemeinen 1 bis 25 g/10 min, bevorzugt 5 bis 15 g/10 min.

Die Laminierung der dritten Filmschicht (C) aus einem solchen thermoplastischen Harz auf die Oberfläche des dreischichtigen Verbundfilms [(B)/(A)/(B')] kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann ein Verbundfilm hergestellt werden, indem man die Polymermasse und EVAOH schmilzt, die Schmelze in Filmform durch eine Dreischichten-Co-Extrudier-T-Düse extrudiert und den extrudierten, dreischichtigen, geschmolzenen Film und einen laufenden dritten Film aus thermoplastischem Harz zwischen einer Gießwalze und einer Haltewalze durch Pressen verbindet. Alternativ kann der vierstufige Verbundfilm hergestellt werden, indem man die zuvor erwähnte Polymerisatmasse schmilzt, die Schmelze durch eine T-Düse extrudiert, den extrudierten, geschmolzenen Film auf eine Oberfläche eines Films aus thermoplastischem Harz, wie

- 1 oben beschrieben, laminiert und auf gleiche Weise, wie oben beschrieben, EVAOH und die entstehende Polymermasse nacheinander an das Laminat schmelzlaminiert.
- 5 Der dreischichtige [(B)/(A)/(B')] oder vier schichtige [(B)/(A)/(B')/(C)], so gebildete Verbundfilm wird dann gedehnt, wobei man den erfindungsgemäßen Film erhält.

Das Dehnen kann nach an sich bekannten Verfahren unter

- 10 Verwendung an sich bekannter Vorrichtungen erfolgen. Das Dehnverhältnis kann entsprechend den Eigenschaften, die der gedehnte Verbundfilm als Endprodukt aufweisen soll, variiert werden. Im allgemeinen erfolgt das Dehnen bevorzugt bei einem Flächenverhältnis von 5 bis 10. Der erfindungsgemäße Verbundfilm, der, wie oben beschrieben, hergestellt wurde, besitzt den Vorteil, daß, selbst wenn er in einem Flächenverhältnis von 8 bis 15 gedehnt wird, weder Risse noch Trübungen in der EVAOH-Filmschicht auftreten.

- 20 Das Dehnen kann monoaxial oder biaxial erfolgen. Bei einem biaxialen Dehnen kann das Dehnen in den zwei Richtungen gleichzeitig oder aufeinanderfolgend durchgeführt werden. Im allgemeinen erfolgt das Dehnen unter Erhitzen, im allgemeinen bei einer Temperatur von mindestens etwa 145°C, aber unterhalb der Schmelztemperatur des zuvor erwähnten Polypropylengemisches, das die zweite Filmschicht bildet, bevorzugt bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 180°C.

- 30 Der erfindungsgemäße Verbundfilm mit der oben beschriebenen Struktur erlaubt eine Hochgeschwindigkeits-Laminierung. Beispielsweise kann er mit hoher Geschwindigkeit von mindestens 50 m/min, insbesondere mindestens 60 m/min, verarbeitet bzw. behandelt werden. Wenn das Gemisch in der zweiten Filmschicht die Forderung  $MFIR \leq 12$  zu-

- 1 sätzlich zu den Forderungen (1), (2) und (3) erfüllt, kann die Laminierung bei einer Geschwindigkeit, die so hoch wie 70 m/min oder höher ist, erfolgen.
- 5 Da der erfindungsgemäße gedehnte Verbundfilm einen EVAOH-Film als eine Schicht enthält, besitzt er ausgezeichnete Gas-Barriere- bzw. Gas-Isoliereigenschaften. Er besitzt weiterhin eine ausgezeichnete Transparenz, da die EVAOH-Filmschicht frei von Rissen oder Trübungen ist.

10 Weiterhin zeigt der erfindungsgemäße Verbundfilm keine Ungleichmäßigkeiten, selbst wenn er der Geschwindigkeitslaminierung unterworfen wird, und man kann weiterhin ein hohes Dehnungsverhältnis verwenden. Die Dicke des Verbund-

- 15 films kann somit erfindungsgemäß auf einen sehr geringen Wert reduziert werden, und der Verbundfilm kann trotzdem in einen gedehnten Verbundfilm mit ausgezeichneten Gas-Barriereeigenschaften und Transparenz überführt werden.

20 Der gedehnte Verbundfilm, der erfindungsgemäß zur Verfügung gestellt wird, kann beispielsweise als Packmaterial für Nahrungsmittel, die durch Sauerstoffgas verderben oder zersetzt werden, wie für Snackkonfekt, Biscuits und dergl., gebratene bzw. geröstete Zubereitungen und dergl.,

25 gesalzene Gemüse, eingelegte Gemüse, Gewürz- bzw. Essiggemüse, Essiggurken, Fleischprodukte, Fischpasten, getrocknete Getreideflocken, Tee, etc., oder als Packmaterial für industrielle Produkte, wie Pasten, Anstrichmittel, etc., die vor Korrosion geschützt werden sollen,

30 verwendet werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung.

- 35 Die verschiedenen, in den Beispielen aufgeführten Eigenschaften werden wie folgt bestimmt.

BAD ORIGINAL

1 MFI

Gemessen gemäß ASTM D 1238-52T bei 230°C unter einer Belastung von 2160 g.

5 MFIR

Dieser Wert ist als Quotient der Menge an geschmolzenem Polymeren, das während 10 min unter einer Belastung von 2160 g bei 260°C fließt, bestimmt nach der obigen MFI-Messung, dividiert durch die Menge an geschmolzenem Polymeren, welches während 10 min unter einer Belastung von 325 g bei der gleichen Temperatur fließt, bestimmt gemäß der obigen MFI-Messung, definiert.

Menge an Maleinsäureanhydrid

15 Eine 0,1 mm dicke Filmprobe wird mit einer Heißpresse gebildet. Ihr Infrarot-Absorptionsspektrum wird gemessen, und aus der Intensität des Absorptionspeaks von Maleinsäureanhydrid bei  $1780 \text{ cm}^{-1}$  wird die Menge an Maleinsäureanhydrid bestimmt. Die Menge an aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid wird für eine Probe bestimmt, die man erhält, indem man den 0,1 mm dicken Film mit Aceton während 6 h extrahiert und dann den Restfilm 24 h im Vakuum bei 50°C trocknet. Die Menge an restlichem, nicht umgesetztem Maleinsäureanhydrid wird erhalten, indem man die Menge an gepfropftem Maleinsäureanhydrid von der Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrid abzieht.

Trübung

Bestimmt gemäß JIS K-6714.

30

Beispiel 1

(A) Herstellung eines modifizierten Propylenpolymerisats  
Der Speisestricherteil eines Extruders wird vollständig mit Stickstoffgas gespült, und während ein Gasgemisch aus 35 Stickstoffgas und Luft mit einem Gehalt an 5%  $\text{O}_2$  ( $\text{N}_2$ : Luft = 1/1) in den Extruder eingeblasen wird, wird Poly-

1 propylen mit einem MFI von 0,6 g/10 min bei 240°C in dem  
Extruder schmelzgeknetet, wobei man ein modifiziertes  
Propylenpolymerisat mit einem MFI von 2,0 g/10 min und  
einem MFIR von 11,6 erhält.

5

(B) Herstellung eines mit ungesättigter Carbonsäure ge-  
pfropften Polypropylens

100 Gew. Teile (im folgenden sind alle Teile als Gew. Tei-  
le angegeben) Polypropylen mit einem MFI von 0,6 g/10 min  
10 und einem Äthylengehalt von 0% werden mit 4 Teilen Malein-  
säureanhydrid, 0,3 Teilen 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert.-  
butylperoxy)-hexan, 0,1 Teilen butyliertem Hydroxytoluol  
und 0,1 Teilen Calciumstearat 5 min in einem Henschel-  
Mischer vermischt, und das Gemisch wird in einem bei  
15 220°C gehaltenen Extruder schmelzgeknetet. Das Gemisch  
wird dann 4 h in der Wärme bei 140°C erhitzt, wobei man  
ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen mit  
einem MFI von 60 g/10 min und einem Gehalt an 0,5 Gew.%  
gepropftes Maleinsäureanhydrid erhält.

20

(C) Herstellung eines Polypropylengemisches

90 Teile modifiziertes Propylenpolymerisat, erhalten in  
Stufe (A), werden mit 10 Teilen des mit Maleinsäurean-  
hydrid gepropften Polypropylens, erhalten in obiger  
25 Stufe (B), vermischt, und die Mischung wird bei 200°C  
unter Bildung eines Polypropylengemisches mit einem MFI  
von 3 g/10 min und einem MFIR von 11,5 und einem Gehalt  
an 0,05 Gew.% gepropftes Maleinsäureanhydrid schmelz-  
geknetet.

30

(D) Herstellung eines gedehnten Verbundfilms

Ein Gemisch aus dem Polypropylengemisch (welches kurz als  
"PPB" bezeichnet wird), erhalten in obiger Stufe (C), und  
10,0 Gew.% eines Äthylen-Propylen-Elastomeren (EPR) mit  
35 einem Äthylen:Propylen-Verhältnis von 80:20 (Gewicht) und  
einem MFI bei 230°C von 6,4 g/10 min sowie ein verseiftes

1 Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Äthylengehalt von 25 Mol-% und einem Verseifungsgrad von 99,5% (kurz als "EVAOH" bezeichnet) werden getrennt in Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 65 mm bzw. 45 mm gegeben,

5 wobei eine Dreischichten-Extrudier-T-Düse daran angebracht wird, dann wird bei 280°C für den ersteren und bei 240°C für den letzteren geschmolzen und durch die Dreischicht-Extrudier-T-Düse, die bei 240°C gehalten wird, unter Bildung eines dreischichtigen Verbundfilms

10 (PPB/EVAOH/PPB), worin jede PPB-Schicht eine Dicke von 100 <sup>µm</sup> Mikrom und die EVAOH-Schicht eine Dicke von 40 <sup>µm</sup> Mikrom aufweist, extrudiert.

Der Verbundfilm wird auf das 10fache in einer ofenartigen Dehnungsvorrichtung, die bei 153°C gehalten wird, gedehnt. Der gedehnte Verbundfilm ist vollständig von Trübungen und Rissen in der EVAOH-Schicht frei und besitzt ein gutes Aussehen mit einer Trübung von 3,3%.

20 Beispiel 2

Gedehnte Verbundfilme werden auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt, jedoch mit den in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Ausnahmen.

25 Die Eigenschaften der als Ausgangsmaterialien verwendeten PPB und EVAOH wurden variiert, indem man die Herstellungsbedingungen gemäß Beispiel 1 variierte.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

1

Tabelle 1

Ver- such Nr.	Äthy- len- halt (Gew.%)	Menge an gepropft. Maleinsä- ureanhydrid (Gew.%)	MFI (g/ 10 min)	PPB		Men- ge (Gew.-%)	EPR + EPR (Gew.-%)	PPB (/ $\mu$ m)
				1,4[1-(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] log MFI	MFIR			
10	1	0	0,15	2,8	3,13	11,5	12,0	100
	2	0,35	0,33	6,3	1,14	9,8	5,0	200
	3	0	4,2	2,45	3,60	11,9	8,0	80
	4	0,6	0,12	3,9	2,37	11,5	8,0	200
	5	0	0,12	4,3	2,21	10,8	10,0	100
	6	0	0,12	4,3	2,21	10,8	10,0	100
	7	0,5	0,10	3,7	1,23	11,2	11,0	100
	8	0	0,10	3,7	2,46	11,2	45,0	200
	9	0,2	0,12	2,5	3,52	11,6	0	100
	10	0	0,15	2,8		11,8	0	100
	11	0,4	0,15	3,5		11,2	0	100
20	EVAOH				Dehnungsbedin- gungen		Ergebnisse	
	Athylen- gehalt (Mol-%)	Versei- fungs- grad(%)	Dicke (/ $\mu$ m)	Temp. (°C)	Dehnungs- verhältn.		Trü- bung	Ausse- hen
	1	45	99,5	40	149	10	3,1	gut
	2	45	99,5	20	149	14	2,8	"
	3	45	99,5	60	152	9	3,2	"
	4	45	99,5	40	148	10	3,0	"
	5	45	99,5	40	161	10	3,5	"
	6	45	99,5	20	160	10	3,4	"
	7	45	99,5	100	150	9	3,1	"
	8	45	99,5	20	148	10	4,2	"
	9	45	99,5	40	149	10	2,5	"
	10	45	99,5	40	149	10	2,9	"
	11	45	99,5	40	148	10	2,6	"

Vergleichsbeispiel 1

Eine Mischung des Polypropylengemisches (PPB) mit einem  
Äthylengehalt von 0 Gew.%, einem Gehalt an gepropftem  
Maleinsäureanhydrid von 0,12 Gew.% und einem MFI von

BAD ORIGINAL

1 4,3 g/10 min und 10 Gew.% des gleichen EPR, wie in Beispiel 1 verwendet, sowie EVAOH mit einem Äthylengehalt von 45 Mol-% und einem Verseifungsgrad von 99,5% werden getrennt in Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von  
5 65 mm bzw. 45 mm mit daran angebrachter Zweischicht-Extruder-T-Düse eingeleitet, bei 280°C für den ersteren und 240°C für den letzteren geschmolzen und unter Bildung eines zweischichtigen Verbundfilms (PPB/EVAOH) extrudiert, in dem die PPB-Schicht eine Dicke von 200 Mikron  
10 und die EVAOH-Schicht eine Dicke von 40 Mikron besitzt.

Der zweischichtige Verbundfilm wird dann auf das 10fache in einer bei 153°C gehaltenen, ofenartigen Dehnungsvorrichtung gedeht.

15 15 Der gedehte, resultierende Film besitzt Trübungen in der EVAOH-Schicht und ist nicht transparent.

#### Vergleichsbeispiel 2

20 Dreischichtige Verbundfilme (PPB/EVAOH/PPB) werden gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Polypropylenmischungen mit den in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften verwendet werden. Die Verbundfilme werden jeweils bei den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen ge-  
25 deht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

1

Tabelle 2

Ver- such Nr.	Athy- len- geh. (Gew.%)	Menge an gepfropft. 10 min Maleinsäure- anhydrid (Gew.%)	PPB		MFIR log MFI	EPR (Gew. %)	PPB EPR Dicke ( $\mu$ m)
			Menge an MIF(g/ 1,4[1-( $\frac{1}{2}$ )])	PPB			
5	1	0	0,13	27	0,98	9,4	10 100
	2	0,31	0,10	9,5	0,99	9,6	10 100
	3	0,8	0,08	2,1	0,87	11,8	10 200
	10	4	0	0,08	3,3	2,70	11,3 100
	5	0	0,08	3,3	2,70	11,3	10 100
	6	0	0,13	27			0 100
	7	0,8	0,08	2,1			0 100
15	EVAOH		Dehnungsbe- dingen		Ergebnisse		
	Athy- lenge- halt (Mol-%)	Verseif. grad (%)	Dicke ( $\mu$ m)	Temp. Dehnungs- ( $^{\circ}$ C) verhältn.	Trü- bung (%)	Aussehen	
	1	45	99,5	40	150	10	- trübe
	2	45	99,5	40	149	10	- "
	20	3	45	99,5	40	150	10 - "
	4	25	99,5	40	145	10	2,5 Risse in EVAOH
	5	25	99,5	40	190	10	- Reißendes Films
	25	6	45	99,5	40	149	10 - trübe
	7	45	99,5	40	148	10	- "

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 2, Nr. 1 (Tabelle 2), wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle der ofenartigen Dehnungsvorrichtung eine bei  $180^{\circ}$ C gehaltene, kontinuierliche Dehnungsvorrichtung verwendet wird und daß der Film in einer Liniengeschwindigkeit von 50 m/min gedeckt wird. Der gedeckte Film besitzt ein gutes Aussehen mit einer Trübung von 3,1%.

BAD ORIGINAL

Beispiel 4

Das Verfahren des Beispiels 2, Nr. 1 (Tabelle 2), wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle der Dreischicht-Co-Extruder-T-Düse ein Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 60 mm und ausgerüstet mit einer T-Düse verwendet wird und daß ein bei 280°C geschmolzenes Gemisch aus PPB und EPR in einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  auf beide Oberflächen eines zuvor gebildeten EVAOH-Films mit einer Dicke von 40  $\mu\text{m}$  laminiert wird. Der entstehende Film zeigt ein gutes Aussehen mit einer Trübung von 2,9%.

Beispiel 5

Polypropylen mit einem MFI von 1,1 g/10 min wird in einen Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 60 mm und ausgerüstet mit einer bei 290°C gehaltenen T-Düse eingeleitet und zu einer Folie mit einer Dicke von 2 mm extrudiert. Die Folie wird dann auf das 5fache in longitudinaler Richtung mit einer walzenartigen Dehnungsvorrichtung, deren Walzenoberfläche bei 155°C gehalten wird, gedehnt.

Das PPB-Gemisch mit einem Gehalt an EPR, das in Beispiel 2, Nr. 1 (Tabelle 1), verwendet wurde, und EVAOH, das in Beispiel 2, Nr. 1, verwendet wurde, werden auf die entstehende, monoaxial gedeckte Folie durch eine Dreischicht-Extrudier-T-Düse unter Bildung einer Verbundschicht, die 20  $\mu\text{m}$  PPB/40  $\mu\text{m}$  EVAOH/20  $\mu\text{m}$  PPB aufweist, laminiert. Die laminierte Folie wird dann auf das 10fache in transversaler Richtung mittels einer bei 150°C gehaltenen, ofenartigen Dehnungsvorrichtung gedehnt. Der entstehende Verbundfilm besitzt ein gutes Aussehen mit einer Trübung von 3,2%.

Beispiel 6

Das Verfahren des Beispiels 2, Nr. 5 (Tabelle 1), wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß anstelle von EPR ein

1 Äthylen/Buten-1-Copolymer-Elastomeres zu dem PPB zugegeben wird. Der entstehende, gedehnte Film zeigt ein gutes Aussehen mit einer Trübung von 2,5%.

5 Beispiel 7

Ein modifiziertes Propylenpolymerisat mit einem MFI von 9,0 g/10 min und einem MFIR von 11,6 wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(A) hergestellt, mit der Ausnahme, daß Polypropylen mit einem MFI von 2,7 g/10 min anstelle des Polypropylens mit einem MFI von 0,6 g/10 min verwendet wird.

Getrennt wird ein mit Maleinsäure gepropftes Polypropylen auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(B) hergestellt, 15 mit der Ausnahme, daß ein Polypropylen mit einem MFI von 0,4 g/10 min und einem Äthylengehalt von 0,9% anstelle des Polypropylens mit einem MFI von 0,6 g/10 min verwendet wird und daß die Menge an verwendetem Maleinsäure-anhydrid zu 2 Gew. Teilen geändert wird. Das mit Maleinsäureanhydrid gepropfte Polypropylen besitzt einen MFI von 42 g/10 min und die Menge an gepropftem Maleinsäure-anhydrid beträgt 0,25 Gew.%.

25 70 Teile des oben erhaltenen, modifizierten Propylenpolymerisats, 20 Teile des oben erhaltenen, mit Maleinsäure-anhydrid gepropften Polypropylens und 10 Teile EPR mit einem MFI bei 230°C von 4 g/10 min und mit einem Gehalt an 1 Gew.% Äthylen, bezogen auf Propylen, werden vermischt und dann bei 200°C schmelzgeknetet. Das Gemisch 30 wird 4 h in der Wärme bei 140°C behandelt, wobei ein Polypropylengemisch mit einem MFI von 11,9 g/10 min, einem MFIR von 10,1, einem Äthylengehalt von 0% und einem Gehalt an gepropftem Maleinsäureanhydrid von 0,05 Gew.% erhalten wird.

1 Dann werden das PPB und ein verseiftes Äthylen/Vinyl-  
acetat-Copolymerisat (EVAOH) in Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 65 mm bzw. 45 mm mit daran angebrachter Dreischicht-Co-Extrudier-T-Düse eingeleitet, bei  
5 280°C für den ersten und 240°C für den letzteren geschmolzen und durch eine bei 240°C gehaltene Co-Extrudier-T-Düse auf eine Polypropylenfolie mit einer Dicke von 200 Mikron und gedeckt auf das 5fache in longitudinaler Richtung (PP-Folie) unter Bildung einer Verbund-  
10 folie aus PPB-Schicht/EVAOH-Schicht/PPB-Schicht/PP-Schicht extrusions-laminiert.

Die Verbundfolie wird transversal in einer ofenartigen Dehnungsvorrichtung unter Bildung eines gedeckten Verbundfilms gedeckt. Die Dehnungsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 3, Nr. 1, aufgeführt.

In diesem Beispiel werden Laminierungsgeschwindigkeiten von über 60 m/min erreicht, die für die industrielle Praxis ausreichen. Man beobachtet in der EVAOH-Schicht des Verbundfilms keine Trübung oder Rißbildung. Die anderen Ergebnisse sind in Tabelle 3, Nr. 1, aufgeführt.

Das obige Verfahren wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das mit ungesättigter Carbonsäure gepfropfte Polypropylen, EPR, das modifizierte Propylenpolymerisat, das Polypropylengemisch und EVAOH, wie in den Nr. 2 bis 7 in Tabelle 3 angegeben, geändert wurden und daß die Laminierungsgeschwindigkeit und die Dehnungsbedingungen, wie in Tabelle 3, Nr. 2 bis 7, gezeigt, geändert wurden.

Die Eigenschaften der entstehenden, gedeckten Verbundfilme sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt. In der folgenden Tabelle 3 ist der Ausdruck "Äthylengehalt" mit 35 "ÄG" abgekürzt.

1 5 10 15 20 25 30 35

Tabelle 2

Nr.	Ver- such Nr.	Mit ungesättigter Carbonsäure Modifiziertes Polypropylen			Polypropylen						
		gepflortes Polypropylen	Menge an MFI	Menge (Gew.-%)	gepflort. (g/ Maleinsäure-10 anhydrid min)	MFI(g/ 10 min)	Menge (Gew.-%)	ÄG (Gew.-%)	MFI(g/ 10 min)	MFIR 1,4[1-(C <sub>2</sub> )]	$\log MFI$
1	0	0,23	42	20	0	9	11,1	70	0	11,9	10,1
2	0,2	0,47	38	20	0	18	10,3	60	0,04	17,0	9,7
3	0	0,15	41	10	0,1	9,3	9,9	80	0,08	10,4	9,5
4	0,3	0,21	41	15	0,5	3,1	11,5	65	0,37	5,3	10,9
5	0	0,23	42	20	0,1	9	11,1	70	0,07	11,9	10,7
6	0	0,47	38	10	0	9	11,1	55	0	9,2	10,9
7	0	0,23	42	20	0	9	11,1	70	0	11,9	10,1
8	0,2	0,47	38	20	0	18	10,3	60	0,04	17,0	9,7
9	0,3	0,21	41	15	0,5	3,1	11,5	65	0,37	5,3	10,9

3243462

31

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Ver- such Nr.	Menge an zugegeb. EPR (Gew.%)	Laminie- rungs- dicke ( $\mu$ m)	EVAKH AG (Mol%)	Verseif. grad(%)	Dicke ( $\mu$ m)	Laminier- geschwin- digkeit (m/min)	Dehnungsbedin- gungen	Temp. ( $^{\circ}$ C)	Dehnungs- verhältn. (%)	Ergebnisse	
										Trü- bung	Aussehen
1	10	20	45	99,5	50	55	160	10	3,2		gut
2	20	10	45	99,5	40	70	148	10	3,4		"
3	10	20	25	99,5	40	60	150	10	3,0		"
4	20	20	45	99,5	40	55	150	10	3,3		"
5	10	20	45	99,5	50	55	151	14	2,8		"
6	35	20	45	99,5	50	65	149	9	4,2		"
7	0	20	45	99,5	50	55	160	10	2,9		"
8	0	10	45	99,5	40	70	148	10	2,9		"
9	0	20	45	99,5	40	50	150	10	3,0		"

BAD ORIGINAL

1 Beispiel 8

Beispiel 7 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das in Beispiel 7 verwendete, mit ungesättigter Carbonsäure gepfropfte Polypropylen gemäß Tabelle 4 geändert wurde und

5 daß anstelle des modifizierten Propylenpolymerisats das in Tabelle 4 aufgeführte das in Tabelle 4 aufgeführte, im Handel erhältliche Polypropylen eingesetzt wurde.

Bei Versuch Nr. 2 der Tabelle 4 beträgt der  $1,4[1-(C_2)]$   
10 log MFI 0,96 und liegt somit außerhalb der in der vor-  
liegenden Anmeldung spezifizierten MFI-Bedingungen.

Bei einer Laminierungsgeschwindigkeit von 50 m/min treten somit bei den Filmen Nr. 1 und 2 der Tabelle 4 Ungleich-  
15 mäßigkeiten auf, und es können keine Verbundfilme mit gu-  
ter Qualität hergestellt werden. Erfolgt bei Versuch Nr. 2 von Tabelle 4 die Laminierung bei einer niedrigen Ge-  
schwindigkeit von 20 m/min und wird das laminierte Produkt auf das 10fache gedehnt, wird die EVAOH-Schicht trübe,  
20 und man kann keinen gedehnten Verbundfilm mit gutem Aus-  
sehen erhalten.

Tabelle 4

25	Ver- Mit ungesättigter Carbon- Handelsübliches Poly-					
	such säure gepfropftes Polypropylen propylen					
Nr.	AG	Menge an MFI(g/ Menge AG MFI(g/ MFIR Men-				
	(Gew. zugegeben. 10 min)	(Gew.%) (Gew.%)	(Gew. 10 min)	(Gew. %)	(ge	(Gew. %)
		MSA(Gew.%)			ge	
1	0	0,23	42	20	0	9,3
2	0,3	0,21	41	15	0,3	12,1
						13,6
						70
						65

30 ÄG = Äthylengehalt

MSA = Maleinsäureanhydrid

1 Tabelle 4 (Fortsetzung)

5 Ver- such Nr. (Gew. %	Polypropylenmischung			Menge an EPR (Gew.%)	10	Lami- nier. dicke ( $\mu$ m)	EVAOH		
	AG	MF1(g/	MFIR (a)				AG	Verseif. grad (%)	Dik- ke ( $\mu$ m)
1	0	8,3	13,0	1,52	10	20	45	99,5	50
2	0,24	12,8	12,1	0,96	20	20	25	99,5	40

ÄG = Äthylengehalt

(a) =  $\frac{1,411-(C_2)}{\log MIF}$ 

10

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 7 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß das mit ungesättigter Carbonsäure gepropfte Polypropylen, das modifizierte Propylenpolymerisat und EVAOH, wie in Tabel-

15 le 5 angegeben, geändert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt. Bei allen entstehenden Verbundfil-  
men trübt sich die EVAOH-Schicht.

20

25

30

35

	35	30	25	20	15	10	5	0	1
	Ver- such	Mit ungesättiger Carbonsäure gepfropftes Polypropylen	Modifiziertes Propylenpoly- merisat	AG	MFIR (g/ 10 min)	AG	MFIR (g/ 10 min)	AG	Polypropylenemisch
Nr.	AG Menge an ge- pfropft. MSA (Gew.-%)	MFIR Menge (Gew.-%)	AG Menge an ge- pfropft. MSA (Gew.-%)	MFIR Menge (Gew.-%)	AG Menge (Gew.-%)	MFIR Menge (Gew.-%)	AG Menge (Gew.-%)	MFIR Menge (Gew.-%)	AG MFIR (g/ 10 min)
	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	(Gew.-%)	log MF1

	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Menge an EPR (Gew.-%)	Laminie- rungs- dicke( $\mu$ m)	EVAOH AG (Mol- grad (%))	EVAOH Verselbst. (Mol- grad (%))	Dicke geschwin- digkeit ( $\mu$ m)	Laminier- Dehnungsbedin- gungen	Dehnungs- Temp. ( $^{\circ}$ C)	Trübung (%)	Ergebnisse Aussehen
	10	20	45	99,5	40	60	150	10	-
	10	20	45	99,5	40	60	149	10	-
	10	20	45	99,5	40	60	150	10	-
									trübe

ÄG = Athylengehalt

MSA = Maleinsäureanhydrid

1 Beispiele 9

Das Verfahren des Beispiels 7, Nr. 1 (Tabelle 3), wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß eine bei 182°C gehaltene, kontinuierliche Dehnungsvorrichtung anstelle der in 5 Beispiel 7, Nr. 1, verwendeten, ofenartigen Dehnungsvorrichtung eingesetzt wird und daß die Dehnung bei einer Liniengeschwindigkeit von 50 m/min durchgeführt wird. Der entstehende, gedehnte Verbundfilm zeigt keine Trübung, besitzt einen Trübungsgrad von 3,1% und weist eine gute 10 Qualität auf.

Ende der Beschreibung.

15

20

25

30

35